

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/10462 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C21D 7/06,  
C23C 8/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02482

(22) Date de dépôt international : 27 juillet 2001 (27.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/09950 28 juillet 2000 (28.07.2000) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES**  
[FR/FR]; 12, rue Marie Curie, Boîte Postale 2060,  
F-10010 Troyes Cedex (FR). **THE INSTITUTE OF  
METAL RESEARCH (I.M.R.)** [CN/CN]; 72, Wenhua  
Road, Shenyang PR 110015 (CN).

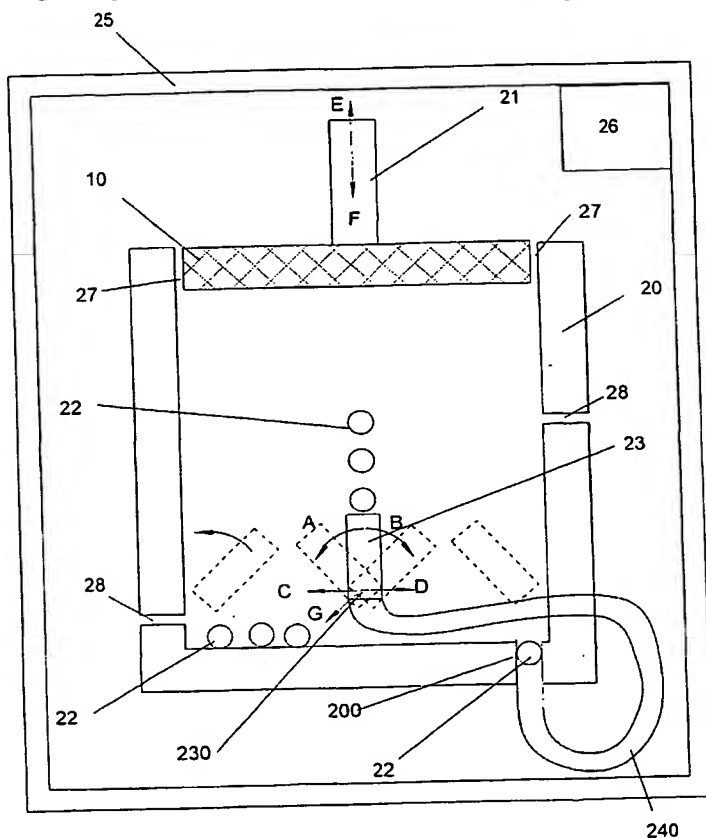
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LU, Jian**  
[FR/FR]; Université de Technologie de Troyes, 12,  
rue Marie Curie, F-10010 Troyes Cedex (FR). **LU, Ke**  
[CN/CN]; The Institute of Metal Research, 72, Wenhua  
Road, Shenyang PR 110015 (CN).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR GENERATING NANOSTRUCTURES AND DEVICE FOR TREATING NANOSTRUCTURES

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE NANONSTRUCTURES ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT DE NANOSTRUC-  
TURES



(57) Abstract: The invention concerns a method for generating nanostructures to obtain on a zone of a metal workpiece (10) a nanostructure layer with a specific thickness, characterised in that it comprises: a step which consists in shot peening on an impact point of the zone of the surface of the workpiece (10) to be treated, for a specific time interval, at a specific speed and under variable angles of incidence at the same impact point a specific quantity of perfectly spherical balls (22), having specific dimensions and being permanently re-used during the shot peening; repeating the preceding step by displacing the impact point so that the whole set of impact points covers the entire surface of the workpiece to be treated; a step which consists in treating by diffusion of chemical compounds in the nanostructure layer produced during the nanostructure generating step.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de génération de nanostructures pour obtenir sur une zone de la surface d'une pièce (10) métallique une couche de nanostructure d'épaisseur définie caractérisé en ce qu'il comprend: une étape de projection sur un point d'impact de la zone de surface de la pièce (10) à traiter, pendant une durée déterminée, à une vitesse déterminée, d'une distance déterminée et sous des incidences variables au même point d'impact d'une quantité déterminée de billes

[Suite sur la page suivante]

WO 02/10462 A1



(74) Mandataire : DEBAY, Yves; Cabinet Debay, 126, Elysee 2, F-78170 La Celle St Cloud (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(22) parfaitement sphériques, de dimensions déterminées et réutilisées en permanence pendant la projection; répétition de l'étape précédente avec déplacement du point d'impact de façon que l'ensemble des points d'impact couvrent la totalité de la surface à traiter de la pièce; une étape de traitement par diffusion de composés chimiques dans la couche de nanostructure générée lors de composés chimiques dans la couche de nanostructures générée lors de l'étape de mise en oeuvre du procédé de génération de nanostructures.

**Procédé de traitement de nanostructures et dispositif de traitement  
de nanostructures**

La présente invention concerne un procédé de traitement de  
5 nanostructures sur des pièces métalliques et un dispositif de traitement de  
nanostructures.

Les matériaux nanocristallins sont caractérisés par des grains ultra fins  
typiquement de moins de 100nm dans au moins une dimension. Ces matériaux  
sont produits par des procédés connus tels que, par exemple, IGC (inert gas  
10 condensation and consolidation) par condensation et consolidation dans un gaz  
inerte, SPD (severe plastic deformation) déformation plastique intense, etc...  
Ces méthodes ont l'inconvénient de générer des matériaux qui ne sont pas sans  
porosité, contamination et de taille suffisante pour des applications industrielles.

Le procédé de l'invention a pour objectif de créer sur la surface du  
15 matériau une couche de ce même matériau présentant des grains de  
composant de quelques dizaines de nanomètres formant ce qui est  
communément appelé une couche de microstructures nanométriques ou  
nanostructures.

Il est connu dans l'art antérieur des procédés de grenaillage classique.  
20 Le grenaillage de la surface d'un matériau, par exemple métallique, consiste à  
projeter sur cette surface des projectiles, par exemple des billes, de petite  
dimension, à des vitesses comprises entre 5 et 100m/s. Selon cet art antérieur,  
les billes sont projetées à l'aide d'un jet d'air comprimé. Selon ce procédé de  
grenaillage les billes ne sont pas réutilisées immédiatement et passent par un  
25 dispositif de recyclage avant de réapprovisionner la lance à jet. Par ailleurs  
chaque jet incident sur la pièce est unidirectionnel sous un angle déterminé pour  
une surface donnée. En outre, il faut un balayage continu de la pièce pendant le

grenailage pour obtenir une surface homogène. De plus, les résultats obtenus montrent que la surface de la pièce traitée ne comprend pas ou peu de nanostructure. Le seul intérêt du procédé de grenaille classique réside dans le fait que l'on puisse obtenir des vitesses de billes plus importantes que dans la  
5 génération de nanostructures par ultrasons. En effet, la génération de nanostructures par ultrason permet d'obtenir des vitesses de billes comprises entre 5 et 20m/s, alors que le grenailage par pistolet pneumatique permet d'obtenir des vitesses de billes comprises entre 10 et 100m/s.

Il est également connu par la demande de brevet FR 2 689 431 ou la  
10 demande de brevet Russe 1 391 135, un procédé de durcissement par ultrason de pièces métalliques qui consiste à mettre en mouvement dans un volume fermé des billes pendant un temps prédéterminé, par l'intermédiaire d'un générateur à ultrasons. Selon le procédé de la demande de brevet français on peut obtenir en fonction de la vitesse, soit une rugosité déterminée, soit une  
15 profondeur déterminée de couche durcie. Pour obtenir un traitement uniforme la vitesse de déplacement de l'émetteur doit satisfaire une certaine valeur, en deçà de laquelle il y a écrouissage de la surface et au-delà de laquelle le traitement ne sera pas régulier, c'est à dire que n'importe quel point de la surface n'aura pas été frappé, ne serait-ce qu'une fois. Les vitesses envisagées dans cette  
20 demande de brevet ne sont que de quelques dizaines de centimètres par seconde et les amplitudes de l'émetteur de 100µm. Ainsi, le mode opératoire connu ne permet de créer une couche de durcissement sans obtenir une structure nanométrique sur une profondeur significative.

La présente invention a donc pour objet de pallier les inconvénients de  
25 l'art antérieur en proposant un procédé de traitement de nanostructures permettant d'obtenir dans une zone définie d'une pièce à traiter, des propriétés physico-chimiques qui ne peuvent être obtenues dans les procédés habituels.

Ce but est obtenu par le procédé de génération de nanostructures pour

obtenir sur une zone de la surface d'une pièce métallique une couche de nanostructures d'épaisseur définie, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de projection sur un point d'impact de la zone de surface de la pièce à traiter, pendant une durée déterminée, à une vitesse déterminée, d'une distance déterminée et sous des incidences variables au même point d'impact, d'une quantité déterminée de billes parfaitement sphériques de dimensions déterminées, et réutilisées en permanence pendant la projection,

- réitération de l'étape précédente avec déplacement du point d'impact, de façon que l'ensemble des points d'impact couvrent la totalité de la surface à traiter de la pièce

- une étape de traitement par diffusion de composés chimiques dans la couche de nanostructures générée lors de l'étape de mise en œuvre du procédé de génération de nanostructures.

Un autre but de l'invention consiste à proposer un dispositif de traitement de nanostructures permettant l'obtention sur une pièce des propriétés physico-chimiques déterminées.

Ce but est atteint grâce au dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce métallique comprenant des moyens de mise en mouvement, à une vitesse déterminée, de billes de dimension, déterminées, caractérisé en ce que les billes utilisées sont parfaitement sphériques et que les moyens de mise en mouvement avec une vitesse déterminée comportent des moyens d'obtention d'angles d'incidence variable pour le même point d'impact, des moyens de réutilisation des billes et des moyens de diffusion d'un composé chimique dans une enceinte étanche.

L'invention, avec ses caractéristiques et avantages, ressortira plus clairement à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente un schéma d'un dispositif de génération de nanostructures par bombardement.

- la figure 2A représente en coupe une variante de réalisation de l'invention avec application de contraintes;

5       - la figure 2B représente en coupe une vue de dessus de la cale utilisée dans la variante de réalisation de l'invention avec application de contraintes;

- la figure 3A représente une vue en élévation d'une deuxième variante de réalisation de l'invention avec application de contraintes;

10       - la figure 3B représente une vue de dessus du plateau inférieur de la deuxième variante de réalisation avec contraintes

- la figure 4 représente un schéma d'un autre dispositif de génération de nanostructures par ultrasons utilisable avec les dispositifs de mises sous contrainte représentés à la figure 2;

15       - les figures 5A et 5B représentent la courbe représentant le taux et la pénétration de l'azote durant un traitement nitruration ionique dans une pièce traitée selon le procédé de génération de nanostructures selon l'invention, respectivement pour une température de 550°C et 350°C.

20       Le principe de l'invention est de réaliser un traitement de la surface d'une pièce métallique pour modifier les caractéristiques mécaniques de la pièce métallique, en bénéficiant de la modification des propriétés de diffusion dans la couche superficielle de la surface traitée.

25       Selon l'art antérieur, les propriétés mécaniques des microstructures nanométriques ou de la nanostructure sont bien connues. En effet, plus la taille des grains de métaux est faible, plus la résistance mécanique de la pièce est grande. Ainsi, la recherche actuelle vise à développer des procédés de fabrication permettant d'obtenir des pièces constituées uniquement de nanostructures. L'objet de l'invention est tout autre, il consiste, par

l'intermédiaire d'un procédé de génération de nanostructures (décrit ultérieurement) à réaliser une couche superficielle de nanostructures donnant à l'ensemble de la pièce les propriétés, par exemple mécaniques (fatigue, usure ou frottement, corrosion sous tension, etc...) souhaitées, ceci étant suffisant  
5 pour garantir les propriétés visées pour la pièce.

Pour obtenir une nanostructure, il faut diminuer la taille des grains de métal de la surface de la pièce. Initialement, pour une pièce, par exemple réalisée en fer pur, les grains ont une dimension de l'ordre de 100µm. A l'issue du traitement par grenaillage selon l'invention, la taille des grains n'est plus que  
10 de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pour diminuer la taille des grains sur une surface entière, il faut créer à la surface du matériau une déformation plastique dans toutes les directions et de façon aléatoire.

La figure 1 représente un schéma d'un dispositif de génération de nanostructures par bombardement dans une enceinte d'isolation acoustique  
15 (25). Comme expliqué précédemment, un procédé de génération de nanostructures par ultrasons ou par air comprimé est déjà connu. Cependant les résultats obtenus avec ce procédé ne sont pas suffisants dans beaucoup de cas. En effet, on obtient des nanostructures sur une très faible épaisseur de la pièce qui est de l'ordre du micron. Le principe de génération de nanostructures  
20 par bombardement selon la figure 1 est de mettre les billes (22) en mouvement, par l'intermédiaire d'une buse de projection (23) de billes (22) parfaitement sphériques. La buse (23) est montée dans une enceinte (20) dont les parois permettent le ricochet des billes, sur un axe de rotation (230) pour pouvoir pivoter selon les directions A, B, de manière à pouvoir balayer, à partir d'un  
25 emplacement déterminé de l'axe de rotation (230), toute la surface à traiter. De plus, l'axe de la buse est monté sur un ensemble mobile en translation dans trois directions (C, D, G) parallèlement à la surface à traiter. Ainsi, dans leur mouvement, les billes (22) vont venir frapper chaque élément de surface de la pièce (10), un grand nombre de fois, selon des directions d'incidence différentes

et variées, en créant à chaque impact une déformation plastique des grains constitués d'un agglomérat de molécules de la matière ou de l'alliage, ayant un sens quelconque. La pièce (10) est maintenue en position, par des moyens (21) de préhension bloquant la pièce (10) en translation et en rotation et permettant  
5 le réglage de la distance de la pièce par rapport à la source d'émission des projectiles. De même, l'enceinte comporte des moyens de récupération et de recyclage rapides des billes vers la buse (23) pour que seulement une quantité déterminée de billes soit utilisée dans l'enceinte de l'appareil. Ces moyens sont, par exemple, constitués par une forme de l'enceinte, par exemple en cuvette  
10 conique ou hémisphérique favorisant la récupération par gravité des billes et un orifice (200) situé dans cette zone pour conduire, par un système flexible (240), les billes vers la buse (23). Dans un autre type de disposition, la buse peut être fixe, la pièce est mise en mouvement similaire. Dans l'enceinte acoustique (25) rendue étanche sont disposés des moyens (26) de diffusion ou vaporisation  
15 permettant la réalisation d'un ou plusieurs des traitements chimiques ou thermochimiques décrits ci-après, éventuellement associés à des moyens de chauffage de l'enceinte ou de la pièce. Chaque dispositif de génération de nanostructures est formé de façon non étanche pour les traitements chimiques par diffusion ou vaporisation ou autre. Ainsi le bol (20) peut être pourvu de  
20 canaux (28) de circulation des fluides, ou un espace (27) peut être ménagé entre la pièce à traiter ou son support et le bol (22).

La génération de nanostructures sur la surface traitée de la pièce provoque une modification de la loi de diffusion dans la zone traitée. En effet, la multiplication des grains de métal multiplie également le nombre de frontières  
25 entre les grains. Ces frontières constituent alors autant de canaux nanométriques permettant la diffusion de composés chimiques ayant une taille de l'ordre de quelques atomes. Ainsi, ces composés peuvent pénétrer plus profondément et de façon plus importante dans la surface traitée de la pièce, ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques, physiques ou chimiques



intéressantes.

Ainsi, tous les procédés de traitement de surface mettant en jeu la diffusion de composés dans la surface d'une pièce métallique sont modifiés lorsque la pièce a préalablement subi le procédé de génération de nanostructures selon l'invention ou subi en même temps le procédé de  
5 génération de nanostructures.

A titre d'exemple, les figures 5A et 5B représentent la courbe représentant le taux et la pénétration de l'azote lors d'une nitruration ionique pour une température de 550°C et 350°C. La courbe représentée à la figure 5A  
10 correspond à la mesure du taux d'azote en fonction de l'épaisseur de la surface traitée, lorsque la pièce a subi une nitruration pendant deux heures à une température de 550°C. La courbe en trait plein correspond à la mesure réalisée pour une surface préalablement traitée selon le procédé de génération de nanostructures selon l'invention. Le traitement de génération de nanostructures  
15 de la surface a permis d'obtenir une nanostructure sur une épaisseur d'environ 20µm. La courbe en trait mixte correspond à la mesure réalisée pour une surface non traitée par génération de nanostructures. On constate sur la courbe en trait mixte que selon l'art antérieur, le taux d'azote ayant pénétré pour le traitement par nitruration à 550°C, est uniforme dans l'épaisseur de la pièce et  
20 égal à 5%. Pour la pièce préalablement traitée par génération de nanostructures selon l'invention, le taux d'azote, dans les mêmes conditions opératoires, est cinq fois supérieur au taux de la pièce non traitée, dans l'épaisseur dans laquelle les nanostructures se sont formées. Ensuite, dans l'épaisseur de la pièce ne comprenant plus de nanostructures, le taux d'azote décroît rapidement  
25 jusqu'à un taux correspondant au taux obtenu selon le procédé de nitruration de l'art antérieur. Ce traitement permet d'obtenir des microstructures de matériau plus favorable vis à vis de la fatigue, fatigue par petit débattement (fretting fatigue) et fatigue de contact.

La courbe représentée à la figure 5B correspond à la mesure du taux d'azote en fonction de l'épaisseur de la surface traitée, lorsque la pièce a subi une nitruration pendant deux heures à une température de 350°C. La courbe en trait plein correspond à la mesure réalisée pour une surface préalablement  
5 traitée selon le procédé de génération de nanostructures selon l'invention. La courbe en trait mixte correspond à la mesure réalisée pour une surface non traitée par génération de nanostructures. Le traitement de génération de nanostructures de la surface a permis d'obtenir une nanostructure sur une épaisseur de 20µm. On constate que selon l'art antérieur, le taux d'azote est  
10 uniforme dans l'épaisseur de la pièce et égal à 1%. Ce taux très trop faible pour modifier de façon satisfaisante les propriétés mécaniques de la surface de la pièce.

Pour la pièce préalablement traitée par génération de nanostructures selon l'invention, le taux d'azote est 17 fois supérieur au taux de la pièce non  
15 traitée à la surface. Ensuite, le taux d'azote décroît lentement dans l'épaisseur de la pièce comprenant la nanostructure, pour finir par être égal au taux obtenu selon le procédé de nitruration de l'art antérieur lorsque la couche de la pièce ne comprend plus de nanostructures.

Il faut noter que le procédé de nitruration selon l'art antérieur ne se  
20 réalise qu'à partir d'une certaine température, voisine par exemple de 550°C, pour une pièce de fer pur. On constate donc que le traitement préalable de la pièce permet, non seulement d'obtenir une bonne structure à la surface d'une pièce, mais permet également d'abaisser la température de traitement en conservant, dans le cas du traitement à 350°C, un taux d'azote supérieur au  
25 taux obtenu sans traitement par génération de nanostructures selon l'invention.

Ainsi, compte tenu de l'abaissement de la température de traitement, il devient alors possible de réaliser une nitruration sur des pièces qui, selon l'art antérieur, ne pouvaient pas subir de nitruration. En effet, la nitruration doit être

réalisée à une température d'environ 550°C, or à cette température une pièce métallique subit nécessairement des déformations. Pour des pièces dont la précision géométrique est primordiale, de telles déformations ne sont pas admissibles, ce qui interdit par conséquent une nitruration selon le procédé de l'art antérieur. En réalisant, préalablement à la nitruration, le procédé de  
5 génération de nanostructures selon l'invention, il est donc possible d'abaisser la température de traitement et donc de diminuer ou supprimer les déformations de la pièce. Par conséquent, des pièces de précision peuvent subir une nitruration, ce qui était impossible selon l'art antérieur.

10 De même, le traitement préalable selon le procédé de génération de nanostructures de l'invention permet également de diminuer la durée du traitement. En effet, la présence de nanostructures et en particulier des canaux de diffusion nanométriques, permet une diffusion plus rapide des composés dans la couche superficielle de la pièce.

15 Ce qui vient d'être exposé pour la nitruration est également vrai pour tout traitement de surface ou procédé physico-chimique de surface dépendant de la loi de diffusion dans la couche superficielle d'une pièce. Ainsi, les procédés de cémentation, de carbonituration, d'implémentation ionique, de catalyse ou de stockage d'ions dans une structure métallique sont modifiés  
20 lorsque la pièce subit préalablement le procédé de génération de nanostructures selon l'invention, c'est-à-dire lorsqu'elle comprend une couche de microstructures nanométriques sur une épaisseur d'une dizaine ou de quelques dizaines de microns.

Selon une variante de réalisation, représentée à la figure 2, la surface à  
25 traiter peut être mise sous contrainte mécanique, par exemple en bridant la pièce (10) avec des moyens (21) de préhension appropriés. Ces moyens de préhension sont, par exemple, constitués par une semelle (21.2) sur laquelle sont montées des brides de serrage (21.1) pour serrer la pièce contre une cale

protectrice (21.3) interposée entre la pièce (10) et la semelle (21.2). Une tige (21.4) traversant la semelle (21.2) et la cale (21.3) applique un effort sur la pièce (10) retenue par les brides (21.1). L'effort de pression peut être obtenu en filetant la tige 21.4 et en la vissant dans un trou taraudé (21.21) formé dans la  
5 semelle (21.2).

L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits mais englobe tout mode permettant d'appliquer des contraintes mécaniques en un ou plusieurs endroits d'une pièce. Ainsi plusieurs tiges peuvent être prévues pour appliquer des contraintes différentes en plusieurs endroits pour obtenir des  
10 épaisseurs différentes de nanostructures, proportionnelles à la valeur des contraintes appliquées aux points respectifs.

Dans le mode de réalisation du dispositif de mise sous contrainte représenté à la figure 3A, des moyens de traction sur chacune des extrémités de la pièce permettent de mettre celle-ci sous contrainte. Ces moyens sont  
15 constitués, par exemple, par un plateau supérieur (31) et un plateau inférieur (32) maintenus écartés d'une distance réglable par trois tirants à vis (33) disposés à 120° et sollicitant en traction les extrémités de la pièce rendue solidaire de chaque plateau. La pièce peut, par exemple, traverser chaque plateau par des orifices et venir s'appuyer contre la surface de chaque plateau  
20 tournée vers l'extérieur au moyen de bagues formant des épaulements et rendues solidaires des extrémités de la pièce par une vis de blocage transversale à la bague. Les plateaux, notamment celui (32) orienté vers la zone d'émission des projectiles, sont pourvus, comme représenté figure 3B, d'évidements permettant la circulation et la projection des billes.

25 La figure 4 représente un schéma d'un autre dispositif de génération de nanostructures par ultrasons utilisable pour la réalisation de l'invention et éventuellement avec le dispositif de mise sous contrainte représentés à la figure 2. Le dispositif à ultrasons de la figure 4 peut également être utilisé avec le

dispositif de la figure 3. Dans cette variante de réalisation, la sonotrode (24) est rendue solidaire d'un bol (20) dont l'orifice supérieur est obturé par un dispositif (21), par exemple du type de la figure 2, de mise sous contrainte de la pièce (10) à traiter. Le dispositif (21) est monté par rapport au bol (20) sur des moyens  
5 permettant le réglage de la distance entre la face exposée au bombardement et le fond du bol (201) qui constitue la surface d'émission des billes (22). Le principe de mise en mouvement des billes par ultrasons est de mettre les billes (22) en mouvement, par l'intermédiaire d'un générateur (24) ultrasonique fonctionnant à une fréquence déterminée, lequel communique un mouvement  
10 d'amplitude et de vitesse déterminée au bol (20). L'amplitude du mouvement de la sonotrode pourra être choisie de quelques microns à quelques centaines de microns. Les billes (22) tirent leur énergie du mouvement du bol et vont venir frapper la surface de la pièce (10) un grand nombre de fois, selon des angles incidents variables et multiples, en créant à chaque impact une déformation  
15 plastique des grains constitués d'un agglomérat de molécules de la matière ou de l'alliage, ayant un sens quelconque. La bille ayant perdu son énergie au contact de la pièce, retombe sur les parois du bol pour acquérir une nouvelle vitesse selon une direction qui, vue de la pièce, semble aléatoire mais est déterminée par les lois physiques.

20 Dans une autre variante de réalisation, la contrainte appliquée peut être thermique. Ainsi, la surface à traiter est chauffée, soit en totalité pour obtenir une épaisseur uniforme de structures nanocristallines sur toute la surface de la pièce soumise au bombardement de billes, soit localement pour obtenir des variations d'épaisseur de structures nanocristallines. Dans ce cas, des moyens  
25 de chauffage par radiation, conduction ou convection sont installés dans le bol ou sur la pièce ou dans l'enceinte acoustique de la machine.

De plus, il est possible de combiner la contrainte mécanique et le chauffage de la surface à traiter pour obtenir le résultat souhaité. Le but de la mise sous contrainte et/ou de l'élévation de température est de permettre plus

facilement la génération de la déformation plastique, en sous-couche et dans toutes les directions, pour favoriser le fractionnement des grains de matière situés en profondeur.

Les essais actuellement réalisés en bombardant une pièce non mise  
5 sous contrainte ont permis de réaliser des couches de nanostructure allant jusqu'à 20µm, avec mise sous contrainte on obtient des nanostructures sur une épaisseur de plusieurs centaines de microns et plus. L'augmentation de l'épaisseur de la couche de nanostructures peut être réalisée en cherchant un compromis entre la valeur de la contrainte et l'élévation de température. De  
10 même, le choix des différents paramètres impliqués dans le procédé de génération de nanostructures est important.

Ainsi, les expériences ont montré que plus les billes utilisées ont un diamètre important, dans une plage de dimension de l'ordre de quelques centaines de microns à quelques millimètres, plus la couche de nanostructures  
15 obtenue est importante. De même, la durée de traitement intervient pour déterminer l'épaisseur de la nanostructure. Il a été constaté, que jusqu'à une valeur déterminée de durée différente en fonction de la taille des billes, plus la durée augmente plus l'épaisseur de la couche de nanostructures augmente jusqu'à une durée correspondant à la saturation et ne permettant plus de  
20 modifier l'épaisseur de la couche. Cette valeur déterminée est obtenue, soit par l'expérience, soit par un modèle mathématique pour un matériau donné. Cependant, lorsque la durée devient plus importante que la valeur déterminée, l'épaisseur de la couche de nanostructure diminue. Ce phénomène est dû au fait que l'impact des billes sur la surface à traiter génère un dégagement de  
25 chaleur qui chauffe le matériau. Or, à partir d'un certain seuil, la chaleur a pour conséquence d'augmenter la taille des grains de métal.

Le principe général pour choisir les paramètres du procédé de génération de nanostructures selon l'invention est que, plus l'énergie cinétique

des billes est importante, plus le niveau de contrainte générée dans la sous couche est importante. La limite supérieure de l'énergie cinétique est définie, notamment par l'échauffement entraîné par la libération de cette énergie cinétique lors de l'impact sur la surface à traiter et par la résistance mécanique des billes et du matériau constituant la pièce. Cet inconvénient peut être  
5 amenuisé ou supprimé en refroidissant l'enceinte ou la pièce avec un système de refroidissement. En effet, comme expliqué précédemment, l'élévation de température tend à faire grossir les grains de métal, et le matériau ne doit pas se fissurer.

10 D'autres paramètres peuvent être pris en compte pour obtenir des couches de nanostructures plus importantes ou pour diminuer la durée de traitement. A titre d'exemple, la dureté des billes joue un rôle, notamment dans le transfert de l'énergie cinétique de la bille à la surface de la pièce. De même, lorsque l'on utilise un générateur à ultrasons pour mettre en mouvement les  
15 billes, la pression acoustique générée par les ondes sonores influence également le processus de génération de la nanostructure. De même, selon l'invention, la génération de nanostructures par ultrasons ou la projection des jets de billes peuvent être réalisés dans un milieu contenant un gaz spécifique déterminé modifiant le comportement mécanique ou la composition chimique  
20 chimique de la surface du matériau lors des chocs des billes.

A titre d'exemple, pour obtenir une couche de nanostructures d'environ 20µm, il faut exposer la surface à traiter à une génération de nanostructures par ultrasons pendant 2 à 3 minutes avec des billes de 3mm de diamètre. De même, pour obtenir une couche de nanostructures d'environ 10µm, il faut  
25 exposer la surface à traiter à une génération de nanostructures par ultrasons pendant environ 400s avec des billes de 300µm de diamètre. De même, l'expérience a montré que la durée de traitement pour la génération de nanostructures dans les alliages ou matériaux métalliques courants est comprise entre 50 et 1300s et que le diamètre des billes utilisées est compris

entre 300µm et 3mm. Le temps total nécessaire peut être prolongé ou réduit en fonction du matériau. En fait pour une taille de billes déterminée et un matériau déterminé, la durée de génération de nanostructures est déterminée en fonction de l'épaisseur de nanostructures souhaitée par l'utilisateur.

5           Ainsi, le procédé de génération de nanostructures selon l'invention se caractérise par le fait qu'il comprend :

-       une étape de projection sur la surface de la pièce (10) à traiter, pendant une durée déterminée, à une vitesse déterminée et sous des incidences variables au même point d'impact, d'une quantité déterminée de  
10 billes (22) parfaitement sphériques de dimensions déterminées et réutilisées en permanence pendant la projection ;

-       réitération de l'étape précédente avec déplacement du point d'impact de façon que l'ensemble des points d'impact couvrent la totalité de la surface à traiter de la pièce ;

15       -       une étape de traitement chimique pendant au moins une partie du temps de génération des nanostructures.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de traitement est une nitruration comprenant une mise sous atmosphère d'azote de la pièce (10) à traiter, à une température déterminée comprise entre 350 et 550°C, pendant  
20 une durée déterminée comprise entre 30 minutes et 10 heures.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de traitement comporte une cémentation dans la structure métallique de la pièce.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de traitement comporte une carbonitruration.

25       Dans un autre mode de réalisation, l'étape de traitement comporte une implémentation ionique.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de traitement comporte un



traitement thermo-chimique dont la diffusion joue un rôle actif.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de projection s'effectue après avoir rempli de gaz inerte l'enceinte dans laquelle est placé le dispositif de génération de nanostructures.

- 5        Dans un autre mode de réalisation, l'étape de projection s'effectue après avoir rempli de gaz chimiquement actif l'enceinte.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé de génération comporte une étape de mise sous contrainte mécanique et/ou thermique de la pièce (10) métallique à traiter.

- 10       Dans un autre mode de réalisation, l'étape de projection des billes (22) est réalisée par l'intermédiaire d'un générateur (20) ultrasonique dont les ondes sonores provoquent le mouvement des billes (22) avec des directions aléatoires.

- 15       Dans un autre mode de réalisation, le diamètre des billes (22) parfaitement sphériques est compris entre 300µm et 3mm en fonction de l'épaisseur souhaitée de la couche de nanostructures d'un utilisateur.

Dans un autre mode de réalisation, pour une taille de bille déterminée, un matériau déterminé constituant la pièce (10), la durée de projection est déterminée en fonction de l'épaisseur de nanostructures souhaitée par l'utilisateur.

- 20       Dans un autre mode de réalisation, la durée de projection des billes (22) est comprise entre 30 et 1300s.

Dans un autre mode de réalisation, le traitement s'effectue à des températures basses inférieures à la température ambiante.

- 25       Enfin, le dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique comprenant des moyens de mise en mouvement à une vitesse déterminée de billes (22) de dimensions déterminées se caractérise en ce que les billes (22) utilisées sont parfaitement sphériques et

que les moyens de mise en mouvement avec une vitesse déterminée comportent des moyens d'obtention d'angles d'incidence variables pour le même point d'impact, des moyens de réutilisation des billes (22) et des moyens (26) de diffusion d'un composé chimique dans une enceinte étanche (25).

5            Dans un autre mode de réalisation, le dispositif de génération comprend des moyens de mise sous contrainte de la pièce (10) métallique et/ou des moyens de chauffage de la pièce (10).

            Dans un autre mode de réalisation, les moyens de mise en mouvement des billes (22) comprennent un générateur (20) ultrasonique provoquant le  
10 mouvement des billes (22) avec des directions aléatoires, les moyens de réutilisation des billes (22) étant constitués par l'enceinte du générateur ultrasonique.

            Dans un autre mode de réalisation, le dispositif de génération de nanostructures comporte des moyens de réglage de la distance (d) entre la  
15 source d'émission des billes et la pièce à traiter.

            Dans un autre mode de réalisation, la distance est de l'ordre de 4 à 40 mm.

            Dans un autre mode de réalisation, la distance est de préférence de l'ordre de 4 à 5 mm.

20            Dans un autre mode de réalisation, le dispositif de génération de nanostructures comporte des moyens de réglage de la durée d'émission des billes et de leur vitesse.

            Dans un autre mode de réalisation, les billes sont d'une quantité telle qu'elles occupent, lorsque les moyens de mise en mouvement par ultrasons  
25 sont inactifs, une surface supérieure à 30% de la surface de la sonotrode.

            Dans un autre mode de réalisation, la vitesse est comprise entre 5 et 100m/s.

Dans un autre mode de réalisation, la vitesse est de l'ordre de 5 à 30m/s.

Dans un autre mode de réalisation, les moyens de mise en mouvement des billes (22) comprennent des moyens de projection d'un jet de billes (22) avec un angle d'incidence des billes (22) par rapport à la surface de la pièce (10), variable en fonction du temps et des moyens de produire un déplacement relatif parallèlement à la pièce du moyen de projection lorsque plusieurs angles d'incidence ont été produits sur un même point d'impact.

Dans un autre mode de réalisation, le dispositif de génération de nanostructures comporte des moyens d'effectuer un refroidissement local de la zone traitée de la pièce.

Dans un autre mode de réalisation, la durée de projection des billes (22) est comprise entre 30 et 1300s

Dans un autre mode de réalisation, le dispositif est enfermé dans une enceinte d'isolation acoustique (25).

Il doit être évident pour les personnes versées dans l'art que la présente invention permet des modes de réalisation sous de nombreuses autres formes spécifiques sans l'éloigner du domaine d'application de l'invention comme revendiqué. Par conséquent, les présents modes de réalisation doivent être considérés à titre d'illustration, mais peuvent être modifiés dans le domaine défini par la portée des revendications jointes, et l'invention ne doit pas être limitée aux détails donnés ci-dessus.

## **REVENDICATIONS**

1 Procédé de génération de nanostructures pour obtenir sur une zone de la surface d'une pièce (10) métallique une couche de nanostructures d'épaisseur définie caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5           - une étape de projection sur un point d'impact de la zone de surface de la pièce (10) à traiter, pendant une durée déterminée, à une vitesse déterminée, d'une distance déterminée et sous des incidences variables au même point d'impact, d'une quantité déterminée de billes (22) parfaitement sphériques, de dimensions déterminées et réutilisées en permanence pendant la projection,
- 10           - répétition de l'étape précédente avec déplacement du point d'impact de façon que l'ensemble des points d'impact couvrent la totalité de la surface à traiter de la pièce
- une étape de traitement par diffusion de composés chimiques dans la couche de nanostructures générée lors de l'étape de mise en œuvre du procédé
- 15 de génération de nanostructures
2. Procédé de traitement de surface selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape de traitement est une nitruration comprenant une mise sous atmosphère d'azote de la pièce (10) à traiter, à une température déterminée comprise entre 350 et 550°C, pendant une durée déterminée comprise entre 30
- 20 minutes et 10 heures.
3. Procédé de traitement de surface selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'étape de traitement comporte une cémentation dans la structure métallique de la pièce.
4. Procédé de traitement de surface selon la revendication 1 ou 2 ou 3
- 25 caractérisé en ce que l'étape de traitement comporte une carbonituration.
5. Procédé de traitement de surface selon une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'étape de traitement comporte une implémentation

ionique.

6. Procédé de traitement selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte un traitement thermo-chimique dont la diffusion joue un rôle actif.

5 7. Procédé de traitement de surface selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de projection s'effectue après avoir rempli de gaz inerte l'enceinte dans laquelle est placé le dispositif de génération de nanostructures.

10 8. Procédé de traitement de surface selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape de projection s'effectue après avoir rempli de gaz chimiquement actif l'enceinte.

9. Procédé de génération de nanostructures selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de mise sous contrainte mécanique et/ou thermique de la pièce (10) métallique à traiter.

15 10. Procédé de génération de nanostructures selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de projection des billes (22) est réalisée par l'intermédiaire d'un générateur (20) ultrasonique dont les ondes sonores provoquent le mouvement des billes (22) avec des directions aléatoires.

20 11. Procédé de génération de nanostructures selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le diamètre des billes (22) parfaitement sphériques est compris entre 300µm et 3mm en fonction de l'épaisseur souhaitée de la couche de nanostructures.

25 12. Procédé de génération de nanostructures selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour une taille de bille déterminée, un matériau déterminé constituant la pièce (10), la durée de projection est déterminée en fonction de l'épaisseur de nanostructure souhaitée par l'utilisateur.

13. Procédé de génération de nanostructures selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la durée de projection des billes (22) est comprise entre 50 et 1300s.

14. Procédé de génération de nanostructures selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le traitement s'effectue à des températures basses inférieures à la température ambiante.

15. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique comprenant des moyens de mise en mouvement à une vitesse déterminée de billes (22) de dimensions déterminées caractérisé en ce que les billes (22) utilisées sont parfaitement sphériques et que les moyens de mise en mouvement avec une vitesse déterminée comportent des moyens d'obtention d'angles d'incidence variables pour le même point d'impact, des moyens de réutilisation des billes (22) et des moyens (26) de diffusion d'un composé chimique dans une enceinte étanche (25).

16. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de mise sous contrainte de la pièce (10) métallique et/ou des moyens de chauffage de la pièce (10).

17. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que les moyens de mise en mouvement des billes (22) comprennent un générateur (20) ultrasonique provoquant le mouvement des billes (22) avec des directions aléatoires, les moyens de réutilisation des billes (22) étant constitués par l'enceinte du générateur ultrasonique.

18. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de réglage de la distance (d) entre la source d'émission des billes et la pièce à traiter.

19. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication 18, caractérisé en ce que la distance est de l'ordre de 4 à 40 mm.

20. Dispositif de génération de nanostructures d'une pièce (10) métallique selon la revendication 19, caractérisé en ce que la distance est de préférence de l'ordre de 4 à 5 mm.

21. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de réglage de la durée d'émission des billes et de leur vitesse.

22. Dispositif de génération de nanostructures d'une pièce (10) métallique selon la revendication 15 ou 17, caractérisé en ce que les billes sont d'une quantité telle qu'elles occupent, lorsque les moyens de mise en mouvement par ultrasons sont inactifs, une surface supérieure à 30% de la surface de la sonotrode d'un générateur (20) ultrasonique.

23. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon une des revendications précédentes de dispositif, caractérisé en ce que la vitesse est comprise entre 5 et 100m/s.

24. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication précédente de dispositif, caractérisé en ce que la vitesse est de l'ordre de 5 à 30m/s.

25. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur déterminée d'une pièce (10) métallique selon la revendication 16, caractérisé en ce que les moyens de mise en mouvement des billes (22) comprennent des moyens de projection d'un jet de billes (22) avec un angle d'incidence des billes (22) par rapport à la surface de la pièce (10), variable en fonction du temps et

des moyens de produire un déplacement relatif parallèlement à la pièce du moyen de projection lorsque plusieurs angles d'incidence ont été produits sur un même point d'impact.

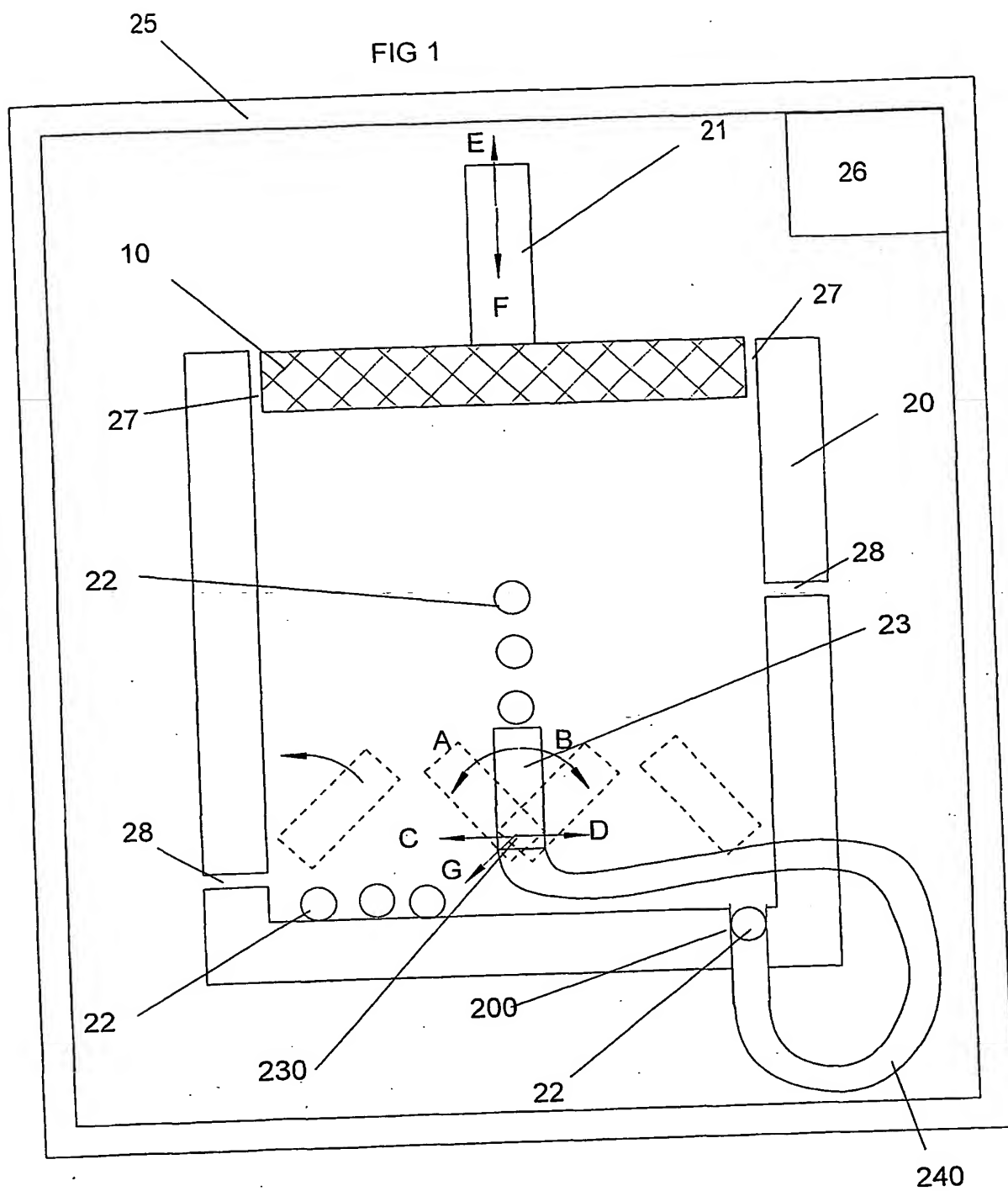
26. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur  
5 déterminée d'une pièce (10) métallique selon une des revendications précédentes de dispositif, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'effectuer un refroidissement local de la zone traitée de la pièce.

27. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur  
10 déterminée d'une pièce (10) métallique selon une des revendications précédentes de dispositif, caractérisé en ce que la durée de projection des billes (22) est comprise entre 30 et 1300s

28. Dispositif de génération de nanostructures sur une épaisseur  
15 déterminée d'une pièce (10) métallique selon une des revendications précédentes de dispositif, caractérisé en ce que le dispositif est enfermé dans une enceinte d'isolation acoustique (25).



1/5



2/5

Effort de  
pression

FIG 2A

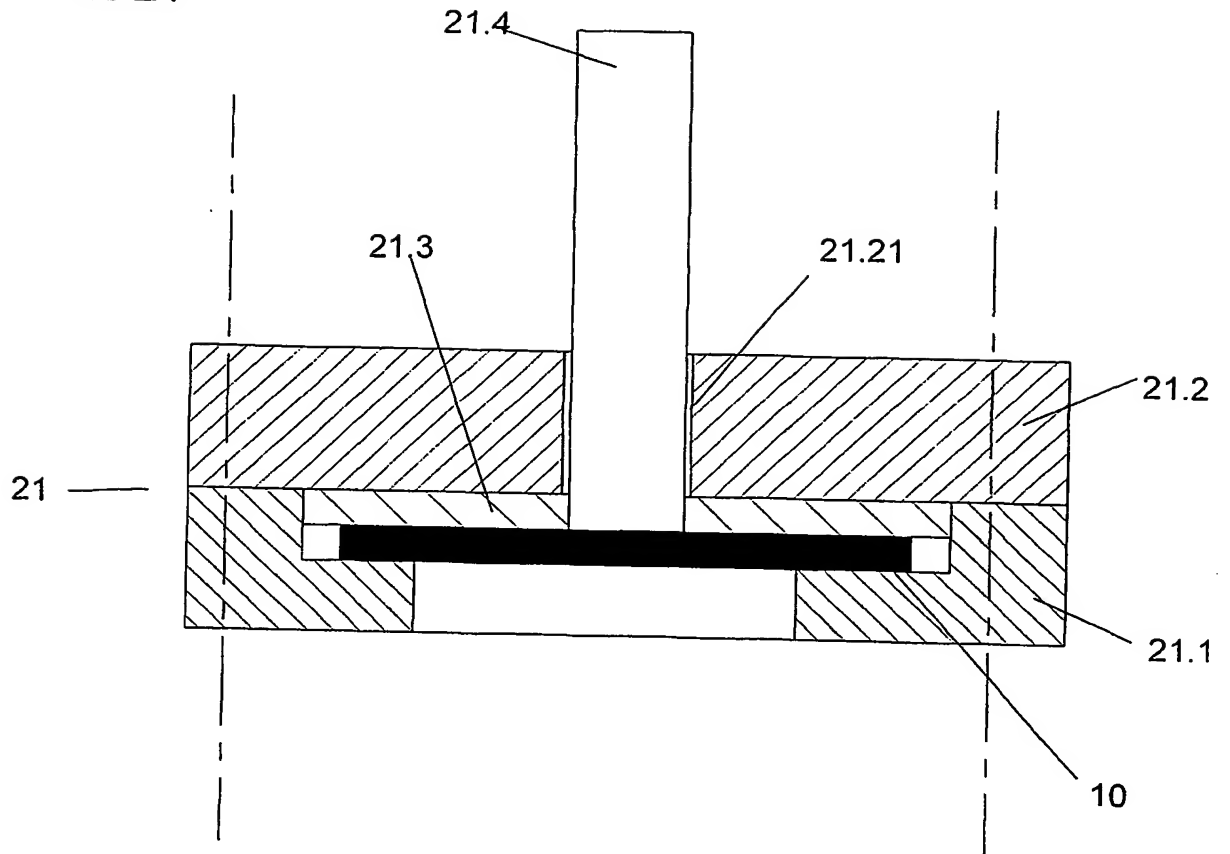
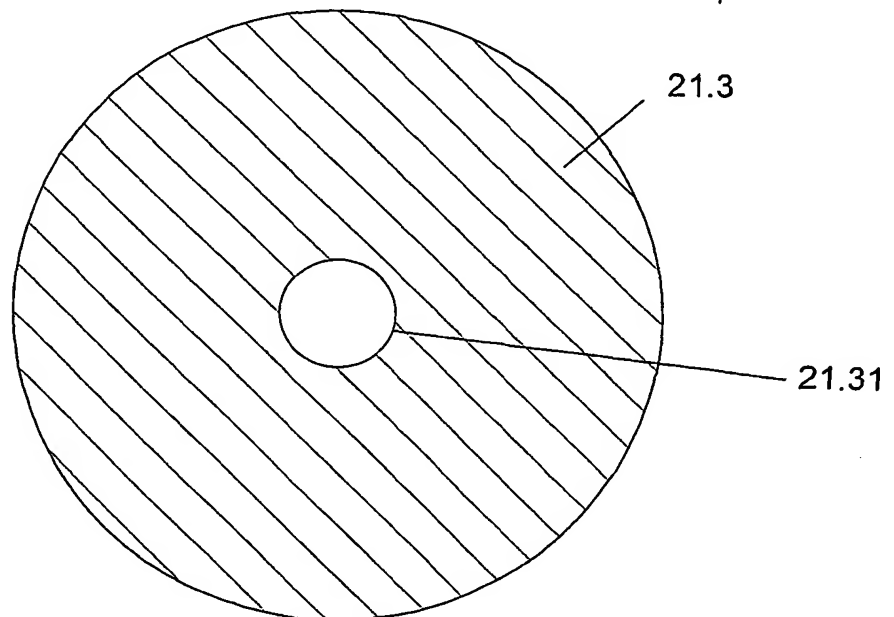


FIG 2B



3/5

FIG 3A

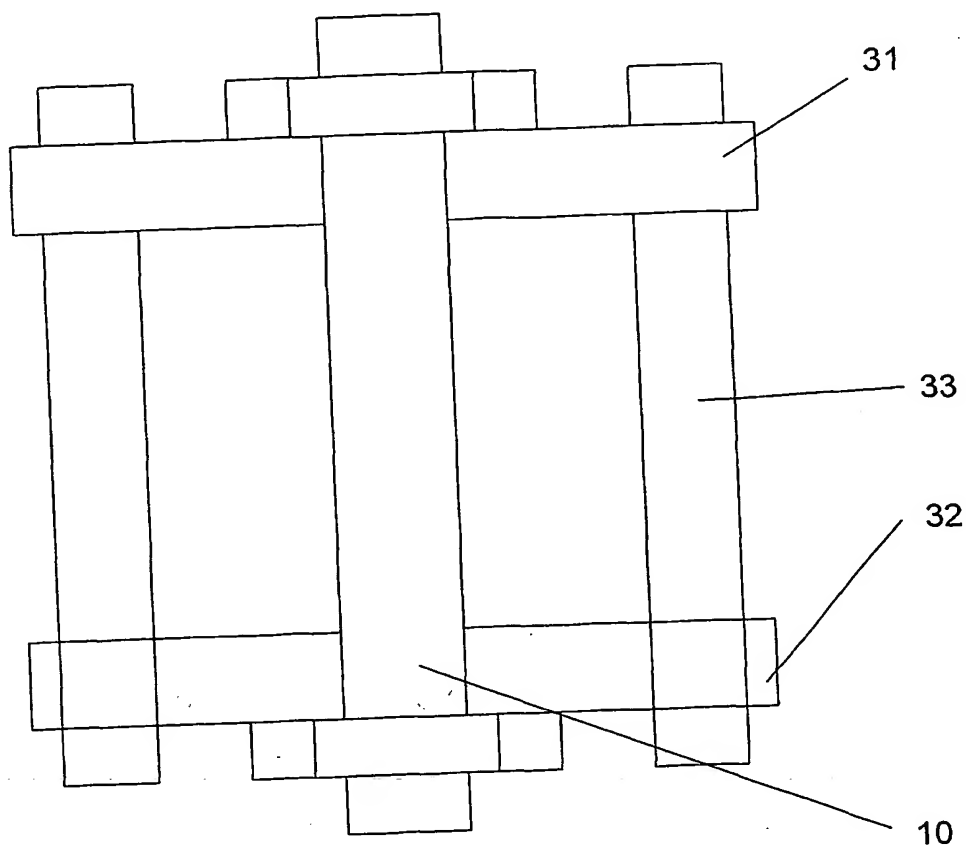
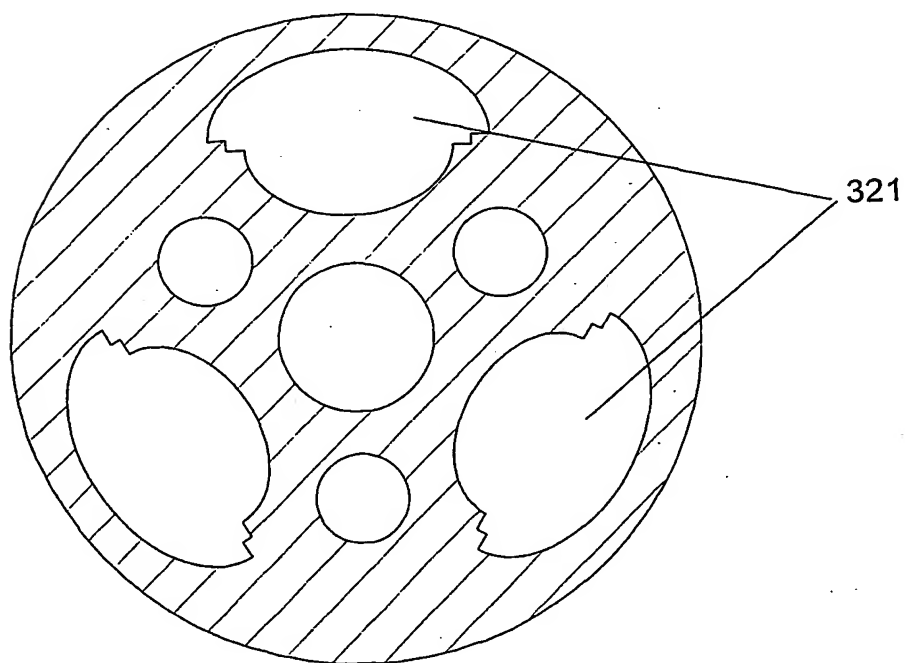
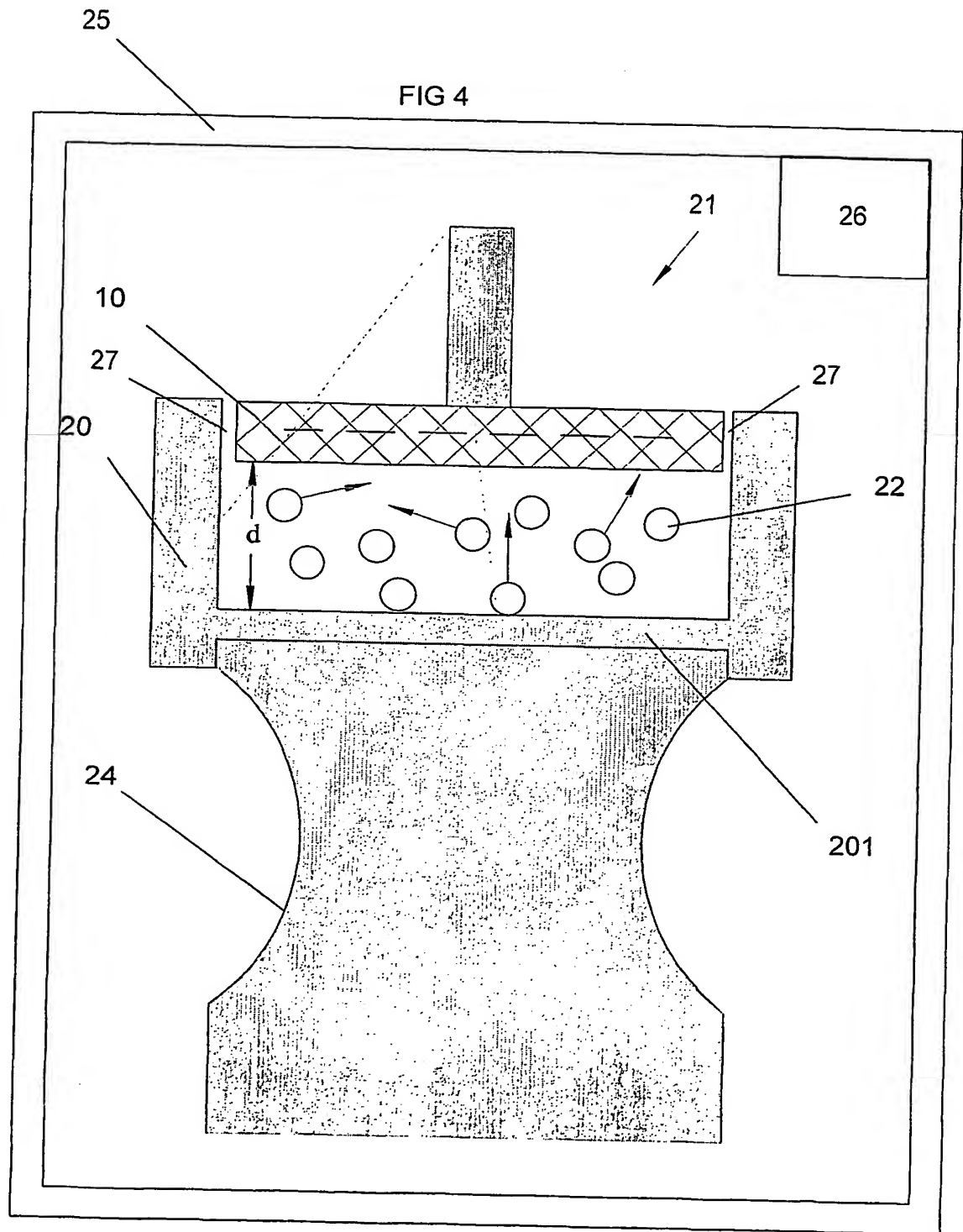


FIG 3B





5/5

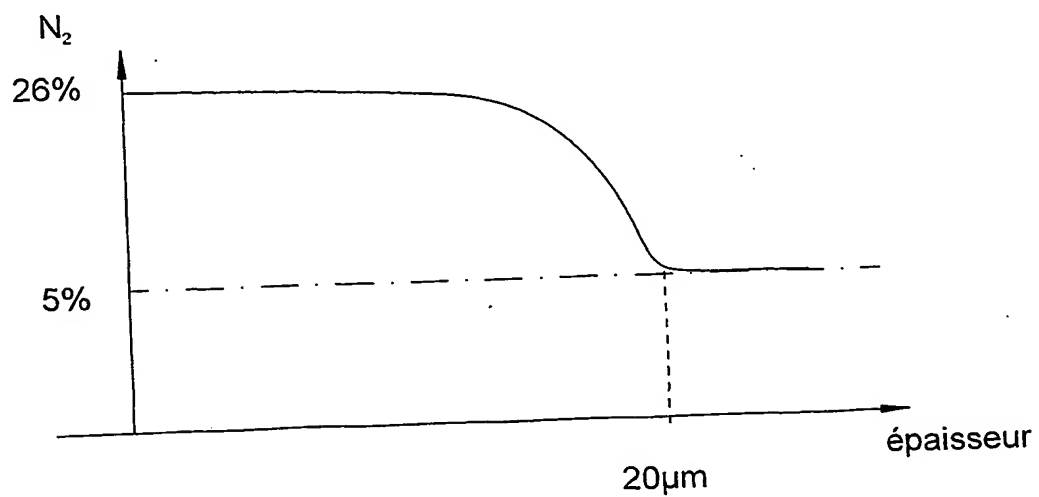
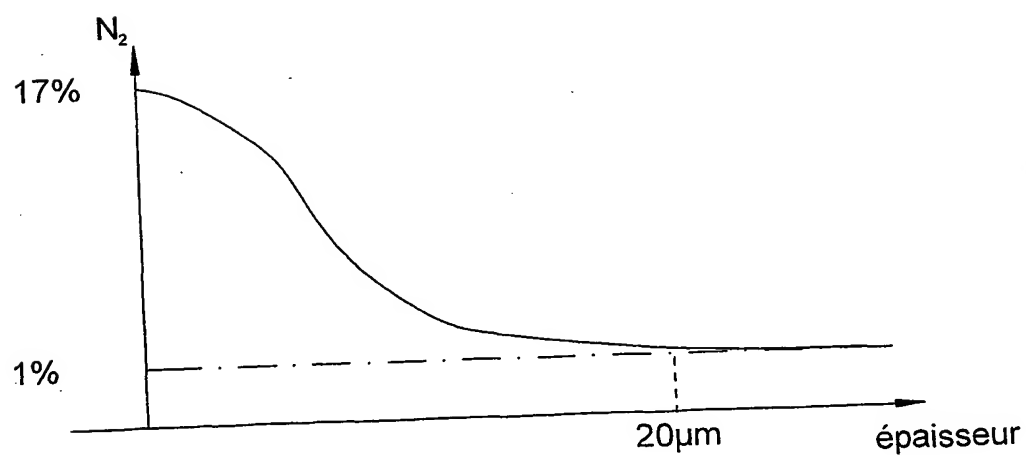


FIG 5B



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 01/02482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C21D7/06 C23C8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C21D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TAO N R ET AL: "Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening" NANOSTRUCTURED MATERIALS, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 11, no. 4, June 1999 (1999-06), pages 433-440, XP004178991 ISSN: 0965-9773 the whole document	1, 15
Y	DATABASE WPI Week 9912 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-094796 XP002165351 & SU 1 655 997 A (D.L. LIPSMAN), 15 June 1991 (1991-06-15) abstract	1, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2001

Date of mailing of the international search report

20/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No

PCT/FR 01/02482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 23876 A (GRANT DAVID MALCOLM ;UNIV DUNDEE (GB); UNIV NOTTINGHAM (GB); GREEN) 8 September 1995 (1995-09-08) ----	
A	FR 2 689 431 A (TEKNOSON) 8 October 1993 (1993-10-08) cited in the application ----	
A	GB 2 119 408 A (DANA CORP) 16 November 1983 (1983-11-16) ----	
A	DIEPART C P: "LE GRENAILLAGE DE PRECONTRAINTE CONTROLLED SHOT PEENING" MECANIQUE MATERIAUX ELECTRICITE,FR,EDITIONS SCIENCE ET INDUSTRIE. PARIS, no. 440, 1 September 1991 (1991-09-01), pages 36-39, XP000264969 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 01/02482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 1655997	A	15-06-1991	SU 1655997 A1	15-06-1991
WO 9523876	A	08-09-1995	AT 170930 T	15-09-1998
			DE 69504640 D1	15-10-1998
			DE 69504640 T2	20-05-1999
			EP 0749499 A1	27-12-1996
			WO 9523876 A1	08-09-1995
			JP 9509698 T	30-09-1997
			US 5863360 A	26-01-1999
FR 2689431	A	08-10-1993	FR 2689431 A1	08-10-1993
			WO 9320247 A1	14-10-1993
GB 2119408	A	16-11-1983	US 4415378 A	15-11-1983
			AR 231309 A1	31-10-1984
			AU 554717 B2	28-08-1986
			AU 1361283 A	27-10-1983
			BR 8301726 A	13-12-1983
			CA 1193948 A1	24-09-1985
			DE 3311696 A1	27-10-1983
			ES 521691 D0	16-07-1984
			ES 8406562 A1	01-11-1984
			FR 2525638 A1	28-10-1983
			IN 158699 A1	10-01-1987
			IT 1164893 B	15-04-1987
			JP 58189323 A	05-11-1983
			KR 9103515 B1	03-06-1991
			MX 159678 A	02-08-1989
			SE 458123 B	27-02-1989
			SE 8302239 A	23-10-1983
			ZA 8302192 A	28-12-1983



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De e Internationale No  
PCT/FR 01/02482

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C21D7/06 C23C8/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C21D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	TAO N R ET AL: "Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening" NANOSTRUCTURED MATERIALS, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 11, no. 4, juin 1999 (1999-06), pages 433-440, XP004178991 ISSN: 0965-9773 le document en entier	1, 15
Y	DATABASE WPI Week 9912 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-094796 XP002165351 & SU 1 655 997 A (D.L. LIPSMAN), 15 juin 1991 (1991-06-15) abrégé	1, 15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mollet, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No

F.1/FR 01/02482

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 23876 A (GRANT DAVID MALCOLM ; UNIV DUNDEE (GB); UNIV NOTTINGHAM (GB); GREEN) 8 septembre 1995 (1995-09-08) ----	
A	FR 2 689 431 A (TEKNOSON) 8 octobre 1993 (1993-10-08) cité dans la demande ----	
A	GB 2 119 408 A (DANA CORP) 16 novembre 1983 (1983-11-16) ----	
A	DIEPART C P: "LE GRENAILLAGE DE PRECONTRAINTÉ CONTROLLED SHOT PEENING" MECANIQUE MATERIAUX ELECTRICITE, FR, EDITIONS SCIENCE ET INDUSTRIE. PARIS, no. 440, 1 septembre 1991 (1991-09-01), pages 36-39, XP000264969 -----	

Formulaire PCT/SA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

membres de familles de brevets

De e Internationale No

PCI/FR 01/02482

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
SU 1655997	A	15-06-1991	SU 1655997 A1	15-06-1991
WO 9523876	A	08-09-1995	AT 170930 T	15-09-1998
			DE 69504640 D1	15-10-1998
			DE 69504640 T2	20-05-1999
			EP 0749499 A1	27-12-1996
			WO 9523876 A1	08-09-1995
			JP 9509698 T	30-09-1997
			US 5863360 A	26-01-1999
FR 2689431	A	08-10-1993	FR 2689431 A1	08-10-1993
			WO 9320247 A1	14-10-1993
GB 2119408	A	16-11-1983	US 4415378 A	15-11-1983
			AR 231309 A1	31-10-1984
			AU 554717 B2	28-08-1986
			AU 1361283 A	27-10-1983
			BR 8301726 A	13-12-1983
			CA 1193948 A1	24-09-1985
			DE 3311696 A1	27-10-1983
			ES 521691 D0	16-07-1984
			ES 8406562 A1	01-11-1984
			FR 2525638 A1	28-10-1983
			IN 158699 A1	10-01-1987
			IT 1164893 B	15-04-1987
			JP 58189323 A	05-11-1983
			KR 9103515 B1	03-06-1991
			MX 159678 A	02-08-1989
			SE 458123 B	27-02-1989
			SE 8302239 A	23-10-1983
			ZA 8302192 A	28-12-1983

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**